

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-256345

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和61年(1986)11月13日  
 G 03 C 1/34 7915-2H  
 // C 07 D 233/88 7133-4C  
 235/30 7166-4C 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 18 頁)

⑥ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑦ 特 願 昭60-99250

⑧ 出 願 昭60(1985)5月10日

⑨ 発 明 者 坂 本 英 一 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ⑩ 発 明 者 金 子 豊 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ⑪ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
 社  
 ⑫ 代 理 人 弁理士 市之瀬 宮夫

## 明 細 書

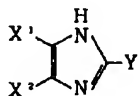
## 1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式〔I〕



〔式中のYは、式  $-N\begin{smallmatrix} R^1 \\ R^2 \end{smallmatrix}$  または  $-NH\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R^3$ 、

$-NH\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-R^4$ 、 $-NH\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-R^5$  を表わす ( $R^1$ 、

$R^2$  は、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。但し、 $R^1$  と  $R^2$  が同時に水素原子の場合はない。 $R^3$ 、 $R^4$  はアルキル基、シクロアルキル基、アリール

基またはアミノ基を表わし、 $R^5$  はアルキル基またはアリール基を表わす)。  $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ水素原子、アルキル基もしくはアリール基または  $X^1$  と  $X^2$  が互いに結合してベンゼン環を形成するものを表わす。]

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、特に感光材料の経時保存中に於けるカブリの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

〔発明の背景〕

ハロゲン化銀写真感光材料は、露光されなくても現像し得る核の存在に起因してカブリを生じる傾向があり、特に経時保存中にカブリの発生によって感度の減少、或は階調の劣化などを招く場合が極めて多い。

このような好ましくない現象をできるだけ少なくすることが望ましいことから、従来よりカブリ防止剤、或は安定剤等をハロゲン化銀乳剤に添加

することが知られている。例えば米国特許第 2,403,927号、同 3,804,633号、特公昭 39-2825号などに記載の 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール類、或は 5-メチル-7-ヒドロキシ-1,3,4-テトラザインデンなどがカブリ抑制剤として用いられてきた。

しかしながら、これらの化合物は経時保存時のカブリ抑制効果が必ずしも充分でなく、また感度低下や、暗調の軟化をまねくなどの欠点があって満足するまでに至っていない。

また、カラー感光材料の場合には、経時保存性と併せて漂白処理時間を遅らせないカブリ防止剤が必要である。従来公知の 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀乳剤にカブリ防止剤として用いた場合には、この脱銀漂白性を劣化させる傾向があり、高銀量でフィルター層やハレーション防止層を用いる撮影用のカラー感光材料には不向きであった。

この傾向は漂白力の強い漂白浴、例えば過硫酸塩を用いるとさらに著しく致命的な欠点となって

いた。

従って、このような脱銀漂白性を劣化せずに、経時保存中に前述のような写真性能の劣化をもたらさないカブリ抑制剤の出現が望まれている。

#### [ 発明の目的 ]

従って、本発明は上記の実情に鑑みてなされたものであり、その第 1 の目的は、ハロゲン化銀写真感光材料の経時保存中に於ける写真性能の劣化を防止し、特にカブリの発生を抑制したハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

本発明の第 2 の目的は、現像抑制にもとづく感度の低下や暗調の軟化を招く恐れのないカブリ抑制剤を含有したハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

本発明の第 3 の目的は、カラー現像に於ける脱銀漂白性の障害がないカブリ抑制剤により安定化されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

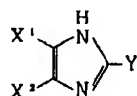
#### [ 発明の構成 ]

本発明の上述の目的は、下記一般式 [ I ] で表

- 3 -

わされる化合物の少くとも 1 種を含有するハロゲン化銀写真感光材料により達成される。

一般式 [ I ]



[ 式中の Y は、式  $\text{N} \begin{smallmatrix} R' \\ R^2 \end{smallmatrix}$  または  $\text{NH} \text{C}(=\text{O}) \text{R}^3$ 、

$\text{NH} \text{C}(=\text{S}) \text{R}^4$ 、 $\text{NHSO}_2 \text{R}^5$  を表わす ( $R'$

$R^2$  は、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。但し、 $R'$  と  $R^2$  が同時に水素原子の場合はない。 $R^3$ 、 $R^4$  はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアミノ基を表わし、 $R^5$  はアルキル基またはアリール基を表わす)。  $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ水素原子、アルキル基もしくはアリール基または  $X^1$  と  $X^2$  が互いに結合してベンゼン環を形成するものを表わす。]

- 5 -

- 4 -

#### [ 発明の具体的構成 ]

上記一般式に於ける Y で表わされる  $\text{N} \begin{smallmatrix} R' \\ R^2 \end{smallmatrix}$  の  $R'$  および  $R^2$  は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、 $R'$  と  $R^2$  が同時に水素原子になる場合はない。

$R'$  および  $R^2$  で表わされるアルキル基としては、好ましくは炭素数 1~8 のアルキル基 (特に好ましくは 1~6) で、これらのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、置換 (例えば 2-アミノベンズイミダゾール系等) もしくは未置換のアミノ基、アリール基、ヘテロ環などが挙げられる。

$R'$  および  $R^2$  で表わされるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ブチル基等が挙げられ、また置換基を有するアルキル基の例としては、例えば、ヒドロキシプロピル基、ジエチルアミノメチル基、ベンジル基、フェネチル基、モルホリノメチル基、4-イミダゾールエチル基などが挙げられる。

- 6 -

また、 $R^1 \sim R^4$  で表わされるシクロアルキル基としては、例えばシクロヘキシル基等が挙げられる。

$R^1$  および  $R^2$  で表わされるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。これらのアリール基は置換基を有することができ、置換基としては、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基などが挙げられる。

一般式 [I] において Y で表わされる  $-NH-C(=O)-R^3$  および  $-NH-C(=S)-R^4$  の  $R^3$ 、 $R^4$  は

好ましくは炭素数 1~8 (特に好ましくは 1~6) のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、置換または未置換のアミノ基を表わす。

$R^5$  は、好ましくは炭素数 1~8 (特に好ましくは 1~6) のアルキル基またはアリール基を表わす。

$R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  としてあげられる一般式 [I] の Y の具体例としては、例えばベンゾアミド基、アセトアミド基、プロピオニルアミド基、

- 7 -

いに結合してベンゼン環を形成する場合であり、Y が  $-N(R^1)(R^2)-$  で表わされ、かつ  $X^1$  と  $X^2$  が互いに結合してベンゼン環を形成する化合物の場合に特に好ましい結果を与える。

以下余白

ウレイド基、フェニルウレイド基、チオウレイド基、エタンスルホアミド基、ベンゼンスルホニルアミド基、シクロヘキサンカルボンアミド基などが挙げられる。

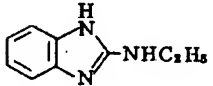
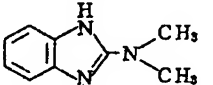
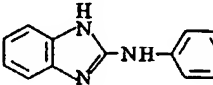
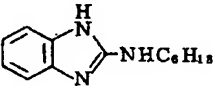
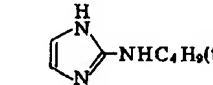
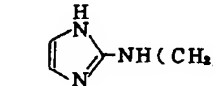
$X^1$  および  $X^2$  で表わされるアルキル基は、好ましくは炭素数 1~8 (特に好ましくは炭素数 1~6) のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基等) であり、アリール基としては、好ましくはフェニル基である。そして、これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していてもよい。

また、 $X^1$  および  $X^2$  が互いに結合してベンゼン環を形成する場合、このベンゼン環は置換基 (例えばアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アノ基、カルボキシル基、スルホ基等) を有していてもよく、またこのベンゼン環は縮合してナフタレン環を形成するものも含まれる。

なお本発明においては、一般式 [I] で示される化合物が好ましい結果を与えるものは、Y が  $-N(R^1)(R^2)-$  で表わされる場合および  $X^1$  と  $X^2$  が互

- 8 -

次に本発明に用いられる具体的化合物例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

例示	
1	
2	
3	
4	
5	
6	

例示	
7	
8	
9	
10	
11	
12	

- 11 -

例示	
13	
14	
15	
16	
17	
18	

- 12 -

19	
20	
21	
22	
23	
24	

- 13 -

また、以下に本発明の一般式 [ I ] で表わされる化合物の合成例を示す。

#### 合成例 - 1 (例示化合物 - 4 の合成)

アルドリッチ社製 2-アミノベンツイミダゾール 1.5g (0.012モル) を 30 ml の N, N-ジメチルホルムアミドに溶解し、室温下、攪拌中、カリウムブトキシド 1.3g (0.012モル) および n-ヘキシルブロマイド 1.6g (0.01モル) を加え、1時間攪拌した後、水 200 ml に注加した。さらに攪拌を続け、食塩 10g 添加すると、白色粉末結晶が析出するのでこれをろ取り、80%メタノール水溶液で再結晶して目的物を得た。収率 70%。核磁気共鳴スペクトル、マススペクトルにより目的物の構造を確認した。

#### 合成例 - 2 (例示化合物 - 7 の合成)

2-アミノベンツイミダゾール 1.5g (0.012モル) を 30 ml のピリジンに溶解し、室温下、攪拌中、塩化ベンゾイル 1.4g (0.01モル) を少しずつ加え、1時間攪拌を続けた後、氷水に注加して析出する結晶をろ取り、80%メタノール

- 14 -

水溶液で再結晶して、白色粉末状の目的物を得た。収率75%。核磁気共鳴スペクトル、マスマススペクトルにより目的物の構造を確証した。

上述した本発明に係る一般式〔I〕の化合物は、ハロゲン化銀感光材料の構成層のいずれの層に添加してもよく、その添加量としては使用する化合物の種類や、添加する層によって適宜に変化してよく、一般にはハロゲン化銀乳剤層に添加する場合は、ハロゲン化銀1モル当り、 $10^{-8}$ モル～ $10^{-2}$ モルの範囲で、より好ましい層としては $10^{-6}$ モル～ $10^{-3}$ モルである。

本発明の化合物を添加することのできる感光材料の層としては、ハロゲン化銀乳剤層を始めとして、保護層、中間層、フィルター層、ハレーション防止層、下塗り層など通常の感光材料に設けられる構成層に添加される。特に好ましい層としてはハロゲン化銀乳剤層である。

本発明が実施できる写真乳剤は、ハロゲン化銀の種類として臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀、塩化銀、塩沃臭化銀のいずれを用いても

よい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することできる。即ち、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独で又は組み合わせて用いることが出来る。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いても良いが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

またこのハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、又は写真性能を安定に保つ事を目的として化学熱成中、化学熱成の終了時、及び／又は化学

- 15 -

熱成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、前記一般式〔I〕で表わされる化合物と組合せてカブリ防止剤又は安定剤を含有させることが出来る。

用いることのできるカブリ防止剤又は安定剤としては、例えば、アゾール類としてベンゾチアゾール、ニトロインダゾール、ベンゾトリアゾール、ニトロベンゾイミダゾールなど、メルカプト置換のヘテロ環化合物類として、例えば、メルカプトチアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンズイミダゾール、メルカプトベンズオキサゾール、メルカプトオキサジアゾール、メルカプトチアジアゾール、メルカプトトリアゾール、メルカプトトリアジン、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）、上記のメルカプトヘテロ環化合物にスルホン酸基あるいはカルボキシル基を導入したもの、さらにはアザインデン類、例えば4-ヒドロキシ-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンなど当業界でよく知られたカブリ抑制剤あるいは安定剤を

- 16 -

併用できる。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層は、バインダー（又は保護コロイド）分子を架橋させ、膜強度を高める硬膜剤を1種又は2種以上用いることにより硬膜することができる。硬膜剤は、処理液中に硬膜剤を加える必要がない程度に感光材料を硬膜出来る量添加することができるが、処理液中に硬膜剤を加えることも可能である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の乳剤層には、発色現像処理において、芳香族第1級アミン現像剤（例えばp-フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）の酸化物とカップリング反応を行い色素を形成する色素形成カプラーが用いられる。該色素形成カプラーは各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青感性乳剤層にはイエロー色素形成カプラーが、緑感性乳剤層にはマゼンタ色素形成カプラーが、赤感性乳剤層にはシアン色素形成カプラー

- 17 -

- 18 -

が用いられる。しかしながら目的に応じて上記組み合わせと異なった用い方でハロゲン化銀写真感光材料をつくってもよい。

これら色素形成カプラーは分子中にバラスト基と呼ばれるカプラーを非拡散化する、炭素数8以上の基を有することが望ましい。又、これら色素形成カプラーは1分子の色素が形成されるために4個の銀イオンが還元される必要がある4当量性であっても、2個の銀イオンが還元されるだけで良い2当量性のどちらでもよい。色素形成カプラーには現像主薬の酸化物とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を含有させることができる。これら色素形成カプラーに色補正の効果を有しているカラーカプラー、あるいは現像に伴って現像抑制剤を放出し、画像の鮮鋭性や画像の粒状性を改良するDIRカプラーが併用されてもよい。この際、DIRカプ

ラーは該カプラーから形成される色素が同じ乳剤層に用いられる色素形成カプラーから形成される色素と同系統である方が好ましいが、色の濁りが目立たない場合は異なった種類の色素を形成するものでもよい。DIRカプラーに替えて、該カプラーと又は併用して現像主薬の酸化物とカップリング反応し、無色の化合物を生成すると同時に現像抑制剤を放出するDIR化合物を用いてもよい。

用いられるDIRカプラー及びDIR化合物には、カップリング位に直接抑制剤が結合したものと、抑制剤が2価基を介してカップリング位に結合しており、カップリング反応により離脱した基内での分子内求核反応や、分子内電子移動反応等により抑制剤が放出されるように結合したもの（タイミングDIRカプラー、及びタイミングDIR化合物と称する）が含まれる。又、抑制剤も離脱後拡散性のものとそれほど拡散性を有していないものを、用途により単独で又は併用して用いることができる。芳香族第1級アミン現像剤の酸化物とカップリング反応を行うが、色素を形成

- 19 -

しない無色カプラーを色素形成カプラーと併用して用いることもできる。

イエロー色素形成カプラーとしては、公知のアシルアセトアニリド系カプラーを好ましく用いることが出来る。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。用い得る黄色カプラーの具体例は、英国特許第 1,077,874号、特公昭45-40757号、特開昭 47-1031号、同 47-26133号、同 48-94432号、同 50-87650号、同 51-3631号、同 52-115219号、同 54-99433号、同 54-133329号、同 56-30127号、米国特許第 2,875,057号、同 3,253,924号、同 3,265,508号、同 3,408,194号、同 3,551,155号、同 3,551,156号、同 3,664,841号、同 3,725,072号、同 3,730,722号、同 3,891,445号、同 3,900,483号、同 3,929,484号、同 3,933,500号、同 3,973,968号、同 3,990,896号、同 4,012,259号、同 4,022,620号、同 4,029,508号、同 4,057,432号、同 4,106,942号、同 4,133,958号、同 4,269,936号、同 4,286,053号、同 4,304,845号、同

- 20 -

4,314,023号、同 4,336,327号、同 4,356,258号、同 4,388,155号、同 4,401,752号等に記載されたものである。

マゼンタ色素形成カプラーとしては、公知の5-ピラズロン系カプラー、ピラズロンベンツイミダゾール系カプラー、ピラズロトリアゾール系カプラー、開鎖アシルアセトニトリル系カプラーを好ましく用いることができる。有利に用い得るマゼンタカプラーの具体例は、特願昭 58-164882号、同 58-167326号、同 58-206321号、同 58-214863号、同 58-217339号、同 59-24653号、特公昭 40-6031号、同 40-6035号、同 45-40757号、同 47-27411号、同 49-37854号、特開昭 50-13041号、同 51-26541号、同 51-37846号、同 51-105820号、同 52-42121号、同 53-123129号、同 53-125835号、同 53-129035号、同 54-48540号、同 56-29236号、同 56-75648号、同 57-17950号、同 57-35858号、同 57-146251号、同 59-99437号、英国特許第 1,252,418号、米国特許第 2,800,788号、同 3,005,712号、同 3,062,653号、同 3,127,269号、同 3,214

- 21 -

- 292 -

- 22 -

.437号、同 3.253.924号、同 3.311.476号、同 3.419.391号、同 3.519.429号、同 3.558.319号、同 3.582.322号、同 3.615.506号、同 3.658.544号、同 3.705.896号、同 3.725.067号、同 3.758.309号、同 3.823.156号、同 3.834.908号、同 3.891.445号、同 3.907.571号、同 3.926.631号、同 3.928.044号、同 3.935.015号、同 3.960.571号、同 4.076.533号、同 4.133.886号、同 4.237.217号、同 4.241.168号、同 4.264.723号、同 4.301.235号、同 4.310.623号等に記載されたものである。

シアン色素形成カプラーとしては、公知のナフトール系カプラー、フェノールカプラーを好ましく用いることができる。有利に用い得るシアンカプラーの具体例は英国特許第 1.038.331号、同 1.543.040号、特公昭48-36894号、特開昭48-59838号、同 50-137137号、同 51-146828号、同 53-105226号、同 54-115230号、同 56-29235号、同 56-104333号、同 56-126833号、同 57-133650号、同 57-155538号、同 57-204545号、同 58-118643

## - 2 3 -

特開昭48-22028号、同 52-42121号、特公昭36-22335号、同 44-2016号、同 44-15754号、米国特許第 2.449.966号、同 2.521.908号、同 2.543.691号、同 2.801.171号、同 2.983.608号、同 3.005.712号、同 3.034.892号、同 3.061.432号、同 3.419.391号、同 3.476.560号、同 3.476.563号、同 3.481.741号、同 3.519.429号、同 3.583.971号、同 3.622.328号、同 3.684.514号、同 4.004.929号、同 4.070.191号、同 4.138.258号、同 4.138.264号、同 4.163.670号、同 4.292.400号、同 4.369.248号等に記載のものを使用できる。

D I R カプラーとしては、例えば英国特許第 953.454号、米国特許第 3.227.554号、同 3.615.506号、同 3.617.291号、同 3.701.783号、同 3.933.500号、同 4.095.984号、同 4.149.886号、同 4.286.054号、同 4.359.521号、特開昭52-90932号、同 56-116029号、同 57-151944号等に記載の化合物及び、米国特許第 4.248.962号、同 4.409.323号、特開昭 57-154234号、同 58-162949号、同 58-205150号、同 59-195643号、同 59-206834

号、同 59-31953号、同 59-31954号、同 59-59656号、同 59-124341号、同 59-166956号、米国特許第 2.389.929号、同 2.423.730号、同 2.434.272号、同 2.474.293号、同 2.698.794号、同 2.772.162号、同 2.801.171号、同 2.895.826号、同 3.253.924号、同 3.311.476号、同 3.458.315号、同 3.476.563号、同 3.591.383号、同 3.737.316号、同 3.758.308号、同 3.767.411号、同 3.790.384号、同 3.880.661号、同 3.926.634号、同 4.004.929号、同 4.009.035号、同 4.012.258号、同 4.052.212号、同 4.124.396号、同 4.134.766号、同 4.138.258号、同 4.146.396号、同 4.149.886号、同 4.178.183号、同 4.205.990号、同 4.254.212号、同 4.264.722号、同 4.288.532号、同 4.296.199号、同 4.296.200号、同 4.299.914号、同 4.333.999号、同 4.334.011号、同 4.386.155号、同 4.401.752号、同 4.427.767号等に記載されたものである。

カラードカプラーとしては、例えば英国特許第 937.621号、同 1.035.959号、同 1.255.111号、

## - 2 4 -

号、同 59-206836号、同 59-210440号、同 60-7429号等に記載のタイミング D I R カプラーを好ましく用いることができる。

D I R 化合物としては、例えば米国特許第 3.632.345号、同 3.928.041号、同 3.938.996号、同 3.958.993号、同 3.961.959号、同 4.046.574号、同 4.052.213号、同 4.171.223号、同 4.186.012号、特開昭52-65433号、同 52-130327号、同 57-128335号等に記載の化合物を好ましく用いることができる。

無色カプラーとしては、階調調節、色濁り、カブリ防止のために米国特許第 2.998.314号、英国特許第 1.284.648号、西独特許第 1.168.769号に記載のいわゆるワイスカプラーを用いることができる。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のない色素形成カプラー、カラードカプラー、D I R カプラー、D I R 化合物、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤のうち、疎水性化合物は固体分散法、ラテックス分散法、水中油

滴型乳化分散法等、種々の方法を用いることができ、これはカプラー等の疎水性化合物の化学構造等に応じて適宜選択することができる。水中油滴型乳化分散法は、カプラー等の疎水性添加物を分散させる方法が適用でき、通常、沸点約 150℃以上の高沸点有機溶媒に必要に応じて低沸点、及び又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて攪拌器、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、超音波装置等の分散手段を用いて、乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。分散液又は分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れてもよい。

本発明に於いて、本発明に係る高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒の比率は 1 : 0.1 乃至 1 : 50、更には 1 : 1 乃至 1 : 20 であることが好ましい。

疎水性化合物を低沸点有機溶媒単独又は高沸点有機溶媒と併用した溶媒に溶かし、機械的又は超音波を用いて水中に分散するときの分散助剤として、

アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤を用いることができる。

本発明の感光材料の乳剤層間（同一感色性層間及び／又は異なる感色性層間）で、現像主薬の酸化体又は電子移動剤が移動して色濁りが生じたり、鮮鋭性が劣化したり、粒状性が目立つのを防止するために色カブリ防止剤を用いることができる。

該色カブリ防止剤は乳剤層自身に含有させてもよいし、中間層を隣接乳剤層間に設けて、該中間層に含有させてもよい。

色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などが好ましく、その具体例は、米国特許第 2,360,290号、同 2,336,327号、同 2,403,721号、同 2,418,613号、同 2,675,314号、同 2,701,197号、同 2,704,713号、同 2,728,659号、同 2,732,300号、同 2,735,765号、同 3,700,453号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同 50-110337号、同 50-156438号、同

- 27 -

52-148235号、同55-95948号、同 59-5247号、特公昭50-23813号等に記載されている。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料には、色素画像の劣化を防止する画像安定剤を用いることができる。

画像安定剤としては、例えばハイドロキノン誘導体、没食子誘導体、フェノール誘導体及びそのビス体、ヒドロキシクマラン及びそのスピロ体、ヒドロキシクロマン及びそのスピロ体、ピバリジン誘導体、芳香族アミン化合物、ベンゾジオキサン誘導体、ベンズジオキソール誘導体、シリコン原子含有化合物、チオエーテル化合物等が好ましい。その具体例として米国特許第 1,410,846号、特開昭 49-134326号、同52-35633号、同 52-147434号、同 52-150630号、同 54-145530号、同 55-6321号、同55-21004号、同 55-124141号、同 59-3432号、同 59-5246号、同59-10539号、特公昭48-31625号、同49-20973号、同49-20974号、同50-23813号、同52-27534号、米国特許第 2,360,290号、同 2,418,613号、同 2,675,314号、同 2,701,197

- 28 -

号、同 2,704,713号、同 2,710,801号、同 2,728,659号、同 2,732,300号、同 2,735,765号、同 2,816,028号、同 3,069,262号、同 3,336,135号、同 3,432,300号、同 3,457,079号、同 3,573,050号、同 3,574,627号、同 3,698,909号、同 3,700,455号、同 3,764,337号、同 3,935,016号、同 3,982,944号、同 4,013,701号、同 4,113,495号、同 4,120,723号、同 4,155,765号、同 4,159,910号、同 4,254,216号、同 4,268,593号、同 4,279,990号、同 4,332,886号、同 4,360,589号、同 4,430,425号、同 4,452,884号等が挙げられる。

本発明の感光材料を現像処理するには、公知の方法が用いられる。処理温度は 18℃から 50℃の間で用いられ、目的に応じて、黑白写真処理、リス型現像処理あるいは色素像を形成すべきカラー写真処理のいずれも適用できる。

黑白写真処理は現像主薬としてジヒドロキシベンゼン類（例えばハイドロキノン）、3-ヒラゾリドン（例えば1-フェニル-3-ヒラゾリドン）、アミノフェノール類（例えばN-メチル-

- 29 -

- 30 -



ル-アミノフェノール)、アスコルビン酸など単独もしくは組合わせて用いることができる。

現像液には、その他公知の保恒剤、アルカリ剤、pH緩衝剤、カブリ抑制剤などを含み、さらに必要に応じて溶解剤、色調剤、現像促進剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、硬膜剤など含んでもよい。

本発明の写真乳剤には「リス型」の現像処理を行うことができる。「リス型」処理とは陰画あるいは網点画像を得るための高コントラスト製版用感材の処理を云い、通常ツヒドロキシベンゼン類を現像主薬とする。

なお、現像主薬を感光材料中に含有させて、アルカリ浴中で処理する型のいわゆる主薬内蔵型感材にも本発明を適用することができる。

次に色素像を形成させる場合には、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液を用いる。発色現像主薬は公知の一級芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類を用いることができる。

カラー現像液はその他にアルカリ金属の亜硫酸

塩、炭酸塩、ホウ酸塩、およびリン酸塩のようなpH緩衝剤、ハロゲン塩、および有機カブリ防止剤、硬水軟化剤、保恒剤、ベンジルアルコール、エチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミンの如き現像促進剤などを含んでいてよい。

カラー現像後の処理は通常、漂白処理される。漂白液は定着処理と同時に行ってよく、別々でもよい。漂白剤としては、鉄(Ⅱ)、コバルト(Ⅱ)、クロム(Ⅳ)、銅(Ⅱ)などの多価金属の化合物、過硫酸類などが用いられる。

例えばフェロシアン化物、重クロム酸塩、鉄、コバルトの有機錯塩、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、過硫酸塩、過マンガン酸塩、などを用いることができる。

本発明の感光材料は、特に過硫酸塩などの漂白力の弱い漂白剤で処理されたときにも、漂白(脱銀)速度が遅くなることがないため、公害性のない漂白処理が可能となる。

なお漂白力の弱い漂白処理液の場合には、漂白

### - 3 1 -

促進剤として公知の化合物を添加した処理液にすることができる。

以下、実施例にもとづき本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例-1

沃化銀 2.0モル%を含み他は臭化銀から成る高感度X線用沃臭化銀乳剤を金および硫黄増感塩により最高感度まで化学熟成したのち、ハロゲン化銀1モル当り4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを1.0g添加し、熟成を停止させた。

次いで、乳剤を11等分割し、下記第1表の如く本発明に係る化合物をそれぞれ添加し、充分に吸着せしめたのち、塗布助剤としてサボニンの適量および硬膜剤としてホルマリンの適量を添加して乳剤を開製した。

得られた乳剤を下引密みのポリエステルベース上に銀量が30/㎡になるよう均一塗布してから乾燥して本発明に係る試料を作成した。

以上のように作成した写真材料をフレッシュ試

### - 3 2 -

料として室温下で3日間放置したもの、及び温度65℃湿度50%下に3日間のもの、温度50℃湿度80%下に3日間それぞれ放置した強制劣化経時試料を作成した。

この後、タングステン酸カルシウム(CaWO<sub>4</sub>)を蛍光体として含有したスクリーンを用いてX線露光を行い、次いで下記処理液[A]にて35℃で30秒の現像をおこない定着したのち、水洗乾燥して感度測定をした。

処理液[A](黑白写真感光材料用現像液)

1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.5 g
ヒドロキノン	30 g
5-ニトロインダゾール	0.25 g
臭化カリウム	5.0 g
無水亜硫酸ナトリウム	55 g
水酸化カリウム	30 g
鹽酸	10 g
グルタルアルデヒド(25%)	5 g

水を加えて全量を1ℓとする。

得られた結果を下記第1表に示す。

但し、カブリ値はベース露度を差し引いた値を示し、感度値はカブリ値 + 0.5の位置の感度から、比較試料を 100として表わした相対感度で表わし、ガンマは特性曲線上に於ける直線部の傾斜で示してある。

以下余白

- 3 5 -

第 1 表

分類	No.	カブリ防止剤	添加量(μg/AgX 1モル当り)	自然放置・3日			65℃・RH50%・3日			50℃・RH80%・3日		
				カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ
比較試料	1	なし	—	0.13	100	2.9	0.29	87	2.4	0.25	89	2.5
本発明試料	2	例示-1	0.5	0.12	115	2.9	0.14	110	2.8	0.13	115	2.9
本発明試料	3	例示-1	1.0	0.10	110	3.0	0.10	115	3.0	0.10	110	2.8
本発明試料	4	例示-3	0.5	0.09	100	3.1	0.12	110	3.0	0.11	107	2.9
本発明試料	5	例示-3	1.0	0.07	105	3.2	0.08	108	3.1	0.09	105	3.0
本発明試料	6	例示-7	0.5	0.10	105	3.0	0.15	105	2.9	0.11	110	2.9
本発明試料	7	例示-7	1.0	0.06	110	3.0	0.07	115	3.0	0.07	110	2.8
本発明試料	8	例示-13	0.5	0.11	100	2.9	0.20	110	3.0	0.14	105	2.9
本発明試料	9	例示-13	1.0	0.07	103	3.1	0.10	105	2.9	0.11	110	3.0
本発明試料	10	例示-16	0.5	0.08	105	3.0	0.18	110	2.9	0.13	100	2.9
本発明試料	11	例示-16	1.0	0.08	109	3.1	0.09	110	3.0	0.10	110	3.0

上記第1表からも明らかな如く、本発明に係る試料No.2~11が、苛酷な保存条件下にも拘らず、カブリの発生とガンマの劣化が抑えられ、フィルム保存下での安定性が改良されていることが判る。

#### 実施例-2

沃化銀7モル%を含む平均粒径1.2 $\mu$ の沃臭化銀乳剤を金および硫黄増感剤で最高感度まで化学熟成したのち、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをハロゲン化銀1モル当たり1.0g添加して化学熟成を停止させた。

次いで、緑感性増感色素として、5,5'-ジフェニル-9-エチル-3,3'-ジ-アースルホプロピルオキサカルボシアンナトリウム塩の適量を加え、緑感性ハロゲン化銀乳剤を作成した。

次いで、ハロゲン化銀1モル当たり、マゼンタカブラーとして、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-[3-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシアセトアミド)ベンツアミド]-5-ピラソロンを80g、カラーマゼンタカブラー

として、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-4-(1-ナフチルアゾ)-3-(2-クロロ-5-オクタデセニルサクシンイミドアニリノ)-5-ピラソロンを2.5gそれぞれ秤量してからトリクレジルホスフェート120g、酢酸エチル240mlを混合して加温溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム5gと7.5%ゼラチン水溶液580mlの溶液中に乳化分散したカブラー溶液を前記の乳剤に添加した。

この乳剤を分割して下記第2表に示したように本発明に係る化合物をそれぞれ添加してから、充分に吸着せしめたのちに、ゼラチン硬膜剤として2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロトリアジンナトリウムの適量を一律に添加してハロゲン化銀乳剤とした。

この乳剤を銀が3.0g/m<sup>2</sup>になるよう下引済みのトリアセートフィルム上に均一塗布乾燥して試料とした。

得られたフィルム試料を実施例-1と同様の強制劣化試験を行ってから、通常の方法でウェッ

- 37 -

ジ露光し、下記のカラー用処理工程に従いカラー現像した。

得られたピースから求めたカラーセンチメートル結果を次の第2表に示す。

なお表中のカブリはベース濃度を差し引いた値で、感度はブランク試料の自然放置3日のもの(試料No.12)を100として表わした場合の相対感度である。又、ガンマは直線部の傾きで表示してある。

処理工程〔処理温度38℃〕	処理時間
発色現像	3分15秒
漂白	6分30秒
水洗	3分15秒
定着	6分30秒
水洗	3分15秒
安定化	1分30秒
乾燥	
各処理工程において使用した処理液組成は下記の如くである。	

- 38 -

#### 〔発色現像液〕

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-	
アニリン・硝酸塩	4.75 g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25 g
ヒドロキシルアミン 1/2 硝酸塩	2.0 g
無水炭酸カリウム	37.5 g
臭化ナトリウム	1.3 g
ニトリロトリ酢酸・3ナトリウム塩	
(1水塩)	2.5 g
水酸化カリウム	1.0 g
水を加えて1ℓとする。	

#### 〔漂白液〕

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄	
アンモニウム塩	100.0 g
エチレンジアミンテトラ酢酸2	
アンモニウム塩	10.0 g
臭化アンモニウム	150.0 g
水酢酸	10.0 ml
水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いて	

- 39 -

-297-

- 40 -

pH 6.0に調製する。

〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム 175.0 g  
 無水亜硫酸ナトリウム 8.6 g  
 メタ亜硫酸ナトリウム 2.3 g  
 水を加えて1ℓとし、酢酸を用いて pH 6.0に調製する。

〔安定化液〕

ホルマリン(37%水溶液) 1.5 ml  
 コニダックス  
 (小西六写真工業株式会社製) 7.5 ml  
 水を加えて1ℓとする。

以下余白

- 41 -

第 2 表

分類	No.	カブリ防止剤	添加量(mg/AgX 1モル当り)	自然放置・3日			65℃・RH50%・3日			50℃・RH80%・3日		
				カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ
比較試料	12	なし	—	0.17	100	1.32	0.24	92	1.29	0.21	94	1.27
本発明試料	13	比較*(PTM)	30	0.09	98	1.25	0.15	87	1.17	0.13	85	1.18
本発明試料	14	比較*(PTM)	50	0.06	85	0.92	0.10	81	0.87	0.11	79	0.90
本発明試料	15	例示-4	600	0.09	99	1.28	0.10	105	1.24	0.10	100	1.21
本発明試料	16	例示-5	700	0.10	100	1.25	0.12	108	1.23	0.11	103	1.20
本発明試料	17	例示-15	600	0.08	98	1.30	0.11	100	1.25	0.09	99	1.25
本発明試料	18	例示-17	600	0.10	97	1.27	0.12	107	1.24	0.11	102	1.23

\* [比較PTMとは、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを表わす。]

上記の第2表は、発色剤を含む感光材料においても、本発明のカブリ抑制剤が、フィルム保存時に於ける安定性にすぐれていることを表わしている。

#### 実施例-3

透明なセルロース・トリアセテートフィルム上に下記の第1層から第13層まで順次塗布して多層カラーネガ感光材料を作成した。

##### 第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀を含むゼラチン水溶液を銀 0.3 g/m<sup>2</sup> になるように塗布した。

##### 第2層：中間層

ゼラチン水溶液を乾燥膜厚 1.0μ になるように塗布した。

##### 第3層：赤感性低感度ハロゲン化銀乳剤層

沃臭化銀乳剤（平均粒子サイズ 0.6μ、沃化銀 4 モル%を含む沃臭化銀乳剤と、平均粒子サイズ 0.3μ、沃化銀 4 モル%を含む沃臭化銀乳剤を

2:1の比率で混合した）を金および硫黄増感剤で化学増感し、更に赤感性増感色素として、無水 9-エチル-3, 3'-ジ-（3-スルホプロピル）-4, 5, 4', 5'-ジベンゾチアカルボシアニンヒドロキシド；無水 5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ-（3-スルホプロピル）チアカルボシアニンヒドロキシド；および無水 2-[2-（（5-クロロ-3-エチル-2（3H）-ベンゾチアゾリデン）メチル）-1-プロテニル-5-クロロ-3-（4-スルホプロピル）ベンゾオキサジリウムを加えた。

次に4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンをハロゲン化銀 1 モル当り 1.0g 添加して赤感性低感度乳剤を作成した。

次いでハロゲン化銀 1 モル当り、シアンカブラーとして、1-ヒドロキシ-N-[4-（2, 4-ジ-（2-アミルフェノキシ）プロピル）5, 9g、またドデシルガレート 0.5g を添加し、トリクレジルフォスフェート 65g 及び酢酸エチル 136ml

- 43 -

の混合物を加熱溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ 5g を含む 7.5%ゼラチン水溶液 550 ml 中に加えてコロイドミルにて乳化分散した分散物を加えて赤感性低感度乳剤を作製し、塗布銀量が 2.0 g/m<sup>2</sup> となるように塗布した。

##### 第4層：赤感性高感度ハロゲン化銀乳剤層

沃臭化銀乳剤（平均粒子サイズ 1.2μ、沃化銀 7 モル%を含む）を金および硫黄増感剤で化学増感し、更に赤感性増感色素として無水 9-エチル-3, 3'-ジ-（3-スルホプロピル）-4, 5, 4', 5'-ジベンゾチアカルボシアニンヒドロキシド；無水 5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ-（3-スルホプロピル）チアカルボシアニンヒドロキシド；および無水 2-[2-（（5-クロロ-3-エチル-2（3H）-ベンゾチアゾリデン）メチル）-1-プロテニル-5-クロロ-3-（4-スルホプロピル）ベンゾオキサジリウムを加えた。

次に4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを 1.0g と1-フェ

- 44 -

ニル-5-メルカプトテトラゾールを 30 mg それぞれハロゲン化銀 1 モル当り添加した。

更にハロゲン化銀 1 モル当り、シアンカブラーとして、1-ヒドロキシ-N-[4-（2, 4-ジ-（2-アミルフェノキシ）プロピル）-2-ナフトアミド 17g、ドデシルガレート 0.5g を添加し、トリクレジルフォスフェート 20g 及び酢酸エチル 60 ml の混合物を加熱溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ 1.5g を含む 7.5%ゼラチン水溶液 30 ml 中に加えてコロイドミルにて乳化分散した分散物を加えて赤感性高感度乳剤を作製し、塗布銀量 2.0 g/m<sup>2</sup> になるように塗布した。

##### 第5層：中間層

第2層と同じ

##### 第6層：緑感性低感度ハロゲン化銀乳剤層

第3層と同一の乳剤を化学増感したのち、緑感性増感色素として無水 5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ-（3-スルホプロピル）オキサカルボシアニンヒドロキシド；無水 5, 5'

- 45 -

- 46 -

ージフェニル-9-エチル-3, 3'-ジ- (3-スルホプロピル) オキサカルボシアニンヒドロキシド；および無水9-エチル-3, 3'-ジ- (3-スルホプロピル) -5, 6, 5', 6'-ジベンゾオキサカルボシアニンヒドロキシドを加え、次いで4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンをハロゲン化銀1モル当り 1.0g 添加し緑感性低感度乳剤を作成した。

更にハロゲン化銀1モル当りマゼンタカブラーとして1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-(3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)アセトアミド)-5-ピラゾロンを 100g、カラードマゼンタカブラーとして、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4-(1-ナフチルアゾ)-3-(2-クロロ-5-オクタデセニルスクシンイミドアニリノ)-5-ピラゾロン 2.5g、またドデシルガレート 0.5g を添加し、トリクレシルフォスフェート 120g 及び酢酸エチル 240 ml の混合物を加熱溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダを含むゼラチン

- 47 -

ーとして1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-(3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)アセトアミド)-5-ピラゾロン 80g、カラードマゼンタカブラーとして1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4-(1-ナフチルアゾ)-3-(2-クロロ-5-オクタデセニルスクシンイミドアニリノ)-5-ピラゾロン 2.5g、2, 5-ジ-tert-オクチルハイドロキノ 1.5g を添加して、トリクレシルフォスフェート 120g 及び酢酸エチル 240 ml の混合物を加熱溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダを含むゼラチン水溶液中に加えてコロイドミルにて乳化分散した分散物を加えて緑感性高感度乳剤を作製し、塗布銀量  $1.8 \text{ g/m}^2$  になるように塗布した。

第8層：中間層

第2層と同じ

第9層：黄色フィルター層

黄色コロイド銀を分散せしめたゼラチン水溶液中に2, 5-ジ-tert-オクチルハイドロキノ

水溶液中に加えてコロイドミルにて乳化分散した分散物を加えて緑感性低感度乳剤を作製し、塗布銀量  $1.5 \text{ g/m}^2$  になるように塗布した。

第7層：緑感性高感度ハロゲン化銀乳剤層

沃臭化銀乳剤（平均粒子サイズ  $1.2 \mu$ 、沃化銀7モル%を含む）を金および硫黄増感剤で化学増感し、さらに緑感性増感色素として無水5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ- (3-スルホプロピル) オキサカルボシアニンヒドロキシド；無水5, 5'-ジフェニル-9-エチル-3, 3'-ジ- (3-スルホプロピル) オキサカルボシアニンヒドロキシド；および無水9-エチル-3, 3'-ジ- (3-スルホプロピル) -5, 6, 5', 6'-ジベンゾオキサカルボシアニンヒドロキシドを加え、次いでハロゲン化銀1モル当り4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン 1.0g および1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール 10.0mgを加えて緑感性高感度ハロゲン化銀乳剤を作製した。

更に、ハロゲン化銀1モル当りマゼンタカブラ

- 48 -

3g とジ-2-エチルヘキシルフタレート 1.5g を酢酸エチル 10 ml で溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ 0.3g を含むゼラチン水溶液中に分散せしめた分散液を加え、これをゼラチン  $0.9 \text{ g/m}^2$ 、2, 5-ジ-tert-オクチルハイドロキノ  $0.10 \text{ g/m}^2$  になるように塗布した。

第10層：青感性低感度ハロゲン化銀乳剤層

沃臭化銀乳剤（平均粒子サイズ  $0.6 \mu$ 、沃化銀6モル%を含む）を金および硫黄増感剤で化学増感し、さらに増感色素として無水5, 5'-ジメトキシ-3, 3'-ジ- (3-スルホプロピル) チアシアニンヒドロキシドを加えた。

次いで6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンをハロゲン化銀1モル当り1g 加えてから乳剤を分割して下記第3表の如く、本発明に係る化合物及び比較用としてPTM (1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール) をそれぞれ添加し、青感性の低感度ハロゲン化銀乳剤を調製した。

- 49 -

- 300 -

- 50 -

次いでそれぞれの乳剤に対し、更にハロゲン化銀1モル当りイエローカブラーとして $\alpha$ -ピロイル- $\alpha$ -(1-ベンジル-2-フェニル-3,5-ジオキソ-1,2,4-トリアゾリジン-4-イル)-2'-クロロ-5'-[ $\alpha$ -(ドデシルオキシカルボニル)エトキシカルボニル]アセトアニリド120g、 $\alpha$ -(3-[ $\alpha$ -(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブチルアミド])ベンゾイル-2'-メトキシアセトアニリド50gを添加し、ジブチルフタレート120g、酢酸エチル300mlの混合物を加熱溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダを含むゼラチン水溶液中に加えてコロイドミルにて乳化分散した分散物を加えて青感性低感度ハロゲン化銀乳剤を作製し、塗布銀量0.7g/m<sup>2</sup>となるように塗布した。

第11層：青感性高感度ハロゲン化銀乳剤層

沃臭化銀乳剤(平均粒子サイズ1.2 $\mu$ 、沃化銀7モル%を含む)を金および硫黄増感剤で化学増感し、さらに増感色素として無水5,5'-ジメ

トキシ-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)チアシアニンヒドロキシドを加えた。

次いで乳剤を分割して下記第3表の如く、本発明に係る化合物および比較化合物のPTMをそれぞれ添加し、青感性の高感度ハロゲン化銀乳剤を作製した。

次いでこれらの乳剤に対し、それぞれハロゲン化銀1モル当りイエローカブラーとして $\alpha$ -ピロイル- $\alpha$ -(1-ベンジル-2-フェニル-3,5-ジオキソ-1,2,4-トリアゾリジン-4-イル)-2'-クロロ-5'-[ $\alpha$ -(ドデシルオキシカルボニル)エトキシカルボニル]アセトアニリド80gを加えてジブチルフタレート80g、酢酸エチル240mlの混合物を加熱溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダを含むゼラチン水溶液中に加えてコロイドミルにて乳化分散した分散物を加えて青感性高感度ハロゲン化銀乳剤を作製し、塗布銀量0.9g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

第12層：中間層

- 51 -

ジ-2-エチルヘキシルフタレート2g、2-[3-シアノ-3-(*n*-ドデシルアミノカルボニル)アリリデン]-1-エチルピロリジン2gと酢酸エチル2mlを混合し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ0.6gを含むゼラチン水溶液中に分散せしめた分散液を加え、これをゼラチン1.0g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

第13層：保護層

100ml当りゼラチン4g、1,2-ビスビニルスルホニルエタン0.2gを含むゼラチン水溶液をゼラチン1.3g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

得られた試料について実施例-2と同様の強制劣化試験処理を行ってから通常の方法でウェッジ露光し、次いで実施例-2と同様の処理を行ない色画像を得た。

この試料からイエロー画像の光学濃度を青フィルターを通して測定し、カブリ抑制作用を評価した。

表中のカブリ値は最低濃度からマスク濃度を引いた値で、感度は比較試料(試料No.19)の自

- 52 -

然放置のものを100として表わした相対感度で示した。

第3表からも、本発明の試料が保存下に於けるカブリ発生が少なく且、減感性の少ないカブリ抑制効果を得られることがわかる。

以下余白

- 53 -

- 54 -

第 3 表

分類	No.	カブリ 防止剤	添加量		青 感 層 の 経 時 写 真 特 性								
			[mg/kg X 1モル当たり]		自然放置・3日			65℃・RH50%・3日			50℃・RH80%・3日		
			第10層	第11層	カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ
比較	19	なし	—	—	0.42	100	0.59	0.60	90	0.57	0.54	93	0.58
比較	20	PTM	—	30	0.29	97	0.64	0.48	89	0.60	0.42	90	0.62
比較	21	PTM	15	15	0.24	94	0.69	0.51	88	0.65	0.41	89	0.67
比較	22	PTM	25	25	0.20	84	0.71	0.42	89	0.67	0.34	86	0.68
本発明	23	例示-4	—	600	0.27	103	0.69	0.30	100	0.67	0.29	98	0.65
本発明	24	例示-4	300	300	0.24	100	0.70	0.25	105	0.71	0.25	103	0.70
本発明	25	例示-4	600	600	0.18	97	0.70	0.20	98	0.72	0.19	96	0.71
本発明	26	例示-3	—	700	0.29	100	0.67	0.31	107	0.68	0.29	100	0.66
本発明	27	例示-3	700	700	0.20	96	0.72	0.22	99	0.73	0.21	97	0.71
本発明	28	例示-8	600	700	0.19	100	0.70	0.20	102	0.71	0.19	101	0.70
本発明	29	例示-15	600	600	0.20	94	0.69	0.21	95	0.68	0.20	93	0.69

—55—

上記第3表は多層カラー用感光材料の場合にも  
本発明に係る試料No.23～29が経時保存性の  
すぐれることを表している。

## 実施例-4

本実施例は、黄色コロイド銀の脱銀速度を調べ  
たもので、実施例-3にて得られた試料を用いて  
漂白処理時間を変化し、イエロー発色濃度を測定  
した。

なお、用いた漂白液は下記組成のものである。

## 漂白液組成

過硫酸ナトリウム 55 g

リン酸二水素ナトリウム 15 g

塩化ナトリウム 25 g

テトラポリリン酸ナトリウム 1 g

水を加えて全量を1ℓに仕上げる。

処理工程は前記実施例-2で示したものとまっ  
たく同一で、漂白液のみ変ったものである。

以下余白



第 4 表

分類	No. 実施例 - 3 の No.	カブリ防止剤	添加量		イエロー濃度	
			[mg/kg X 1モル当たり]		漂白処理	
			第10層	第11層	38℃・2分	38℃・4分
比較	19	なし	—	—	1.30	1.30
比較	20	PTM	—	30	1.33	1.30
比較	21	PTM	15	15	1.33	1.31
比較	22	PTM	25	25	1.35	1.32
本発明	24	例示-4	300	300	1.29	1.26
本発明	25	例示-4	600	600	1.27	1.25
本発明	27	例示-3	700	700	1.28	1.26
本発明	28	例示-8	600	700	1.29	1.27
本発明	29	例示-15	600	600	1.29	1.27

- 57 -

第4表から、カブリ防止効果を有する化合物が示す安定な銀塩による脱銀阻害性が、本発明の化合物には少なく、従来公知な化合物であるPTM（比較）に対し、黄色コロイド銀が短時間で漂白されるためにイエロー発色濃度が小さくなっていることを示している。

## 4. [発明の効果]

以上の実施例からも明らかなように本発明によれば、苛酷な保存条件下に置かれてもカブリの発生、あるいは感度の減少、ガンマの低下などのないハロゲン化銀写真感光材料が得られ、且カラー感光材料に於いては脱銀漂白性のよいカラー感光材料を提供することができる。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

## 手続補正書 (自発)

昭和61年08月09日

特許庁長官 宇賀 道郎殿

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願 第99250号

## 2. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

## 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目2.6番2号

名称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役

井手 恵生

## 4. 代理人 〒102

住所 東京都千代田区九段北4丁目1番1号

九段一口坂ビル電話263-9524

氏名

(7614) 弁理士 市之瀬 宮夫

## 5. 補正の対象

明細書の「2. 特許請求の範囲」及び「3. 発明の詳細な説明」の欄

## 6. 補正の内容

## 6. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙の如く補正する。

(2) 明細書第5頁第6行の「 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{R}^5$ 」を「 $-\text{NH}\text{SO}_2-\text{R}^5$ 」と補正する。

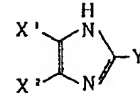
以下を白  
くすは

## (別紙)

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式〔I〕



〔式中のYは、式 $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{smallmatrix}$ または $-\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C} \end{smallmatrix} - \text{R}^3$ 、

$-\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{S} \end{smallmatrix} - \text{R}^4$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-\text{R}^5$ を表わす(R<sup>1</sup>,

R<sup>2</sup>は、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。但し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が同時に水素原子の場合はない。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアミノ基を表わし、R<sup>5</sup>はアルキル基またはアリール基を表わす)。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、それぞれ水素原子、アルキル基もしくはアリール基またはX<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>が互いに結合してベンゼン環を形成するものを表わす。]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**